

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

22 July 1999 (22.07.99)

International application No.:

PCT/JP98/05676

Applicant's or agent's file reference:

98-14PCT

International filing date:

16 December 1998 (16.12.98)

Priority date:

13 January 1998 (13.01.98)

Applicant:

MIURA, Kiyotaka et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

21 April 1999 (21.04.99)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 98-14PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP98/05676	International filing date (day/month/year) 16 December 1998 (16.12.1998)	Priority date (day/month/year) 13 January 1998 (13.01.1998)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 19/12		
Applicant JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.
- ☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
- These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 21 April 1999 (21.04.1999)	Date of completion of this report 06 January 2000 (06.01.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP Japanese Patent Office, 4-3 Kasumigaseki 3-chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan Facsimile No	Authorized officer Telephone No. (81-3) 3581 1101

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/JP98/05676

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

☐ the international application as originally filed

☒ the description: _____, as originally filed
pages _____ 1.4-6 _____, filed with the demand
pages _____
pages _____ 2.3 _____, filed with the letter of 17 September 1999 (17.09.1999)

☐ the claims: _____, as originally filed
pages _____ 2-6 _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____
pages _____ 1.7 _____, filed with the letter of 17 September 1999 (17.09.1999)

☒ the drawings: _____, as originally filed
pages _____ 1/2-2/2 _____, filed with the demand
pages _____
pages _____, filed with the letter of _____

☐ the sequence listing part of the description: _____, as originally filed
pages _____
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.
These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
☐ filed together with the international application in computer readable form.
☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
☐ the claims, nos. _____
☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

national application No.

PCT/JP98/05676

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)

Claims

1-7

YES

NO

Inventive step (IS)

Claims

1-7

YES

NO

Industrial applicability (IA)

Claims

1-7

YES

NO

2. Citations and explanations

The subject matter of claims 1 through 7 is not described in any of the documents cited in the ISR, nor can it be described as something that a specialist in the relevant technical field could obviously and logically deduce simply from the prior art.

REC'D 21 JAN 2000

WIPO

PCT


PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 98-14PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP98/05676	国際出願日 (日.月.年) 16.12.98	優先日 (日.月.年) 13.01.98
国際特許分類(IPC) Int. Cl ⁷ B01J 19/12		
出願人(氏名又は名称) 科学技術振興事業団		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 3 ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - II ☐ 優先権
 - III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - IV ☐ 発明の単一性の欠如
 - V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - VI ☐ ある種の引用文献
 - VII ☐ 国際出願の不備
 - VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 21.04.99	国際予備審査報告を作成した日 06.01.00	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員)	4Q 8822
	服部 智 	
電話番号 03-3581-1101 内線 3467		

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

- ☒ 明細書 第 1、4-6 ページ、
 明細書 第 _____ ページ、
 明細書 第 2、3 ページ、

出願時に提出されたもの
 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 17.09.99 付の書簡と共に提出されたもの

- ☒ 請求の範囲 第 2-6 項、
 請求の範囲 第 _____ 項、
 請求の範囲 第 _____ 項、
 請求の範囲 第 1、7 項、

出願時に提出されたもの
 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 17.09.99 付の書簡と共に提出されたもの

- ☒ 図面 第 1/2-2/2 ページ/図、
 図面 第 _____ ページ/図、
 図面 第 _____ ページ/図、

出願時に提出されたもの
 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 付の書簡と共に提出されたもの

- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、

出願時に提出されたもの
 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲 1-7 有
請求の範囲 無

進歩性(I S)

請求の範囲 1-7 有
請求の範囲 無

産業上の利用可能性(I A)

請求の範囲 1-7 有
請求の範囲 無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲1-7は、国際調査報告で引用された文献に記載されておらず、当該技術分野の専門家が単に先行技術から明白に又は論理的に導くことができるものであるともいえない。

発明の開示

本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、希土類イオン及び／又は遷移金属イオンを含む無機材料に希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの吸収波長と異なる波長のパルスレーザ光を集光照射することにより、無機材料内部の特定領域で希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数を選択的に変化させ、機能性を高めた無機材料を提供することを目的とする。

本発明は、その目的を達成するため、希土類イオン及び／又は遷移金属イオンを含む無機材料の内部に集光点を調節した希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの吸収波長と異なる波長のパルスレーザ光で無機材料を集光照射し、集光点及び集光点近傍のみ希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数を変化させることを特徴とする。

無機材料には、酸化物、ハロゲン化物、カルコゲナイドの1種又は2種以上を含むガラス又は結晶が使用される。希土類イオンには、Ceイオン、Ndイオン、Prイオン、Smイオン、Euイオン、Tbイオン、Dyイオン、Tmイオン、Tbイオン等がある。遷移金属イオンには、Tiイオン、Mnイオン、Crイオン、Vイオン、Feイオン、Cuイオン、Moイオン、Ruイオン等がある。

集光点を無機材料に対して相対移動させるとき、所定パターンで希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数が変化した領域を無機材料の内部に形成することができる。パルスレーザ光としては、パルス幅1ピコ秒以下のパルスレーザ光が好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、無機材料の内部に集光点を調整したパルスレーザ光で無機材料を集光照射している状態を示す。

図2は、イオン価数の変化領域を測定するために使用した共焦点光学系を示す。

図3は、パルスレーザ光の集光照射で希土類イオンの価数が変化したことを示すグラフ

である。

発明を実施するための最良の形態

本発明で使用するパルスレーザ光の波長は、無機材料に含まれる希土類イオンや遷移金

属イオンの吸収波長を含め、対象となる無機材料の固有吸収波長と重ならない波長とされる。しかし、照射エネルギーの50%以上のパルスエネルギーが集光点で得られる限り、集光点のみにおいてイオンの価数を変化させることが可能である。

- パルスレーザ光のパルス幅は、1ピコ秒以下が好ましい。パルスレーザ光のピークパワーはパルス幅が長くなるに従って小さくなることから、同等のピークパワー密度を得るためにはレーザパルスのピークエネルギーを大きくする必要がある。パルスレーザ光のピークパワーは1パルス当たりの出力エネルギー(J)をパルス幅(sec)で割ったパワー(単位:W)で表され、ピークパワー密度は単位面積(cm^2)当たりのピークパワー(W/cm^2)で表される。
- 10 パルス幅が100フェムト秒より短いと、無機材料自体が分散材料であることから、深さ方向に対する集光点の位置に応じて無機材料内部でのパルス幅が著しく変化し、イオンの価数変化領域のサイズ制御が困難になる。逆にパルス幅が500フェムト秒より長いと、イオンの価数変化に必要なピークエネルギーのパルスレーザ光を無機材料内部に集光照射した場合、熱衝撃により材料に亀裂が発生する虞れが高くなる。
- 15 パルスレーザ光1は、図1に示すように集光点2が無機材料3の内部に位置するように集光レンズ4で絞られ、無機材料3に出射される。集光点2におけるパルスレーザ光1の電場強度が無機材料3に含まれている希土類イオンや遷移金属イオンの価数変化に対する閾値を超えると、集光点2及びその近傍に存在する希土類イオンや遷移金属イオンの価数が変化する。しかし、集光点2から離れた位置では電場強度が弱く、希土類イオンや遷移金属イオンの価数変化が生じない。すなわち、希土類イオンや遷移金属イオンの価数変化は、集光点2及びその近傍においてのみ生じ、無機材料3の内部が選択的に改質される。
- 20 価数変化領域は、集光点2又は無機材料3を相対的に移動させることにより所定のパターンに形成することができる。たとえば、光学系の操作によって集光点2をX、Y、Zの3方向に移動させ、或いは無機材料3自体をX、Y、Zの3方向に移動させ、更には両者の移動を組み合わせることにより、無機材料3の内部に必要な二次元又は三次元パターンの価数変化領域が形成される。
- 25 改質された領域の周辺では希土類イオンや遷移金属イオンの価数は変化していないため、改質領域と非改質領域との間でイオン価数に差が生じる。イオン価数差に応じて光の吸収・発光等の光学特性が異なるため、本発明に従って改質された無機材料は、この価数差を利

請求の範囲

1. (補正後) 希土類イオン及び／又は遷移金属イオンを含む無機材料の内部に集光点を調節した希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの吸収波長と異なる波長のパルスレーザー光で無機材料を集光照射し、集光点及び集光点近傍のみ希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数を変化させることを特徴とする無機材料内部の選択的改質方法。
5
2. 酸化物、ハロゲン化物、カルコゲナイドの1種又は2種以上を含むガラス又は結晶を無機材料として使用する請求項1記載の無機材料内部の選択的改質方法。
3. 希土類イオンとしてCeイオン、Ndイオン、Prイオン、Smイオン、Euイオン、Tbイオン、Dyイオン、Tmイオン、Ybイオンの1種又は2種以上を含む無機材料を使用する請求項1又は2記載の無機材料内部の選択的改質方法。
10
4. 遷移金属イオンとしてTiイオン、Mnイオン、Crイオン、Vイオン、Feイオン、Cuイオン、Moイオン、Ruイオンの1種又は2種以上を含む無機材料を使用する請求項1又は2記載の無機材料内部の選択的改質方法。
5. 集光点を無機材料に対して相対移動させ、所定パターンで希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数が変化した領域を無機材料の内部に形成する請求項1～5の何れかに記載の無機材料内部の選択的改質方法。
15
6. パルス幅1ピコ秒以下のパルスレーザー光で無機材料を照射する請求項1～6の何れかに記載の無機材料内部の選択的改質方法。
7. (補正後) 希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの吸収波長と異なる波長のパルスレーザー光の集光照射により希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数が変化した領域が無機材料の内部に選択的に形成されていることを特徴とする内部が選択的に改質された無機材料。
20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05676

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁶ B01J19/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁶ B01J19/12, C30B33/00, H01L27/00Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-301695, A (Nippon Telegraph & Telephone Corp.), 19 November, 1996 (19. 11. 96), Claims ; Examples 1 to 5 (Family: none)	1-7
X	JP, 8-288582, A (Nippon Telegraph & Telephone Corp.), 1 November, 1996 (01. 11. 96), Claims (Family: none)	1-7
A	JP, 6-89999, A (Nippon Telegraph & Telephone Corp.), 29 March, 1994 (29. 03. 94), Claims ; Par. Nos. [0006] to [0009] (Family: none)	1-7
A	JP, 60-191024, A (Toshiba Corp.), 28 September, 1985 (28. 09. 85), Claims (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
16 March, 1999 (16. 03. 99)Date of mailing of the international search report
30 March, 1999 (30. 03. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

P C T

E P

US

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)

〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 9 8 - 1 4 P C T	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 9 8 / 0 5 6 7 6	国際出願日 (日.月.年) 0 6 . 1 2 . 9 8	優先日 (日.月.年) 1 3 . 0 1 . 9 8
出願人 (氏名又は名称) 科学技術振興事業団		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁸ B01J 19/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁸ B01J 19/12, C30B 33/00,
H01L 27/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1999年
日本国公開実用新案公報 1971-1999年
日本国登録実用新案公報 1994-1999年
日本国実用新案掲載公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 8-301695, A (日本電信電話株式会社) 19. 11月. 1996 (19. 11. 96), 特許請求の範囲, 【実施例1】～【実施例5】 (ファミリーなし)	1-7
X	J P, 8-288582, A (日本電信電話株式会社) 1. 11月. 1996 (01. 11. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	J P, 6-89999, A (日本電信電話株式会社) 29. 3月. 1994 (29. 03. 94), 特許請求の範囲, 段落番号【0006】～【0009】 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 03. 99

国際調査報告の発送日

30.03.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
服 部 智



4D

8822

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 60-191024, A (株式会社東芝) 28. 9月. 1985 (28. 09. 85), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 7

特許協力条約

発信人 日本国特許庁（国際予備審査機関）

出願人代理人
小倉 亘

あて名

〒 171-0043
東京都豊島区要町3丁目23番7号
大野千川ビル2階 小倉特許事務所

殿

PCT見解書

(法第13条)
[PCT規則66]

発送日
(日.月.年)

21.07.99

出願人又は代理人
の書類記号

98-14PCT

応答期間

上記発送日から 2 月以内

国際出願番号

PCT/J P 98/05676

国際出願日

(日.月.年)

16.12.98

優先日

(日.月.年)

13.01.98

国際特許分類 (IPC)

Int. Cl. B01J 19/12

出願人 (氏名又は名称)

科学技術振興事業団

1. これは、この国際予備審査機関が作成した 1 回目の見解書である。

2. この見解書は、次の内容を含む。

I ☒ 見解の基礎

II ☐ 優先権

III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解の不作成

IV ☐ 発明の単一性の欠如

V ☒ 法第13条 (PCT規則66.2(a)(ii)) に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明

VI ☐ ある種の引用文献

VII ☐ 国際出願の不備

VIII ☐ 国際出願に対する意見

3. 出願人は、この見解書に回答することが求められる。いつ？

上記応答期間を参照すること。この応答期間に間に合わないときは、出願人は、法第13条 (PCT規則66.2(d)) に規定するとおり、その期間の経過前に国際予備審査機関に期間延長を請求することができる。ただし、期間延長が認められるのは合理的な理由があり、かつスケジュールに余裕がある場合に限られることに注意されたい。

どのように？ 法第13条 (PCT規則66.3) の規定に従い、答弁書及び必要な場合には、補正書を提出する。補正書の様式及び言語については、法施行規則第62条 (PCT規則66.8及び66.9) を参照すること。

なお 補正書を提出する追加の機会については、法施行規則第61条の2 (PCT規則66.4) を参照すること。補正書及び/又は答弁書の審査官による考慮については、PCT規則66.4の2を参照すること。審査官との非公式の連絡については、PCT規則66.6を参照すること。

応答がないときは、国際予備審査報告は、この見解書に基づき作成される。

4. 国際予備審査報告作成の最終期限は、PCT規則69.2の規定により 13.05.00 である。

名称及びあて先

日本国特許庁 (IPEA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
服 部 智

4 Q 8822

電話番号 03-3581-1101 内線 3467

様式PCT/IPEA/408 (表紙) (1998年7月)

(添付用紙の注意書きを参照)

1. 見解の基礎

1. この見解書は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づき命令に回答するために提出された差替え用紙は、この見解書において「出願時」とする。)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
☐ 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
☐ 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
☐ 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
☐ 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき見解書を作成した。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この見解書は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第13条 (PCT規則66.2(a)(ii)に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1 - 7	無
進歩性 (I S)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1 - 7	無
産業上の利用可能性 (I A)	請求の範囲	1 - 7	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明

請求項1-7は、国際調査報告で引用された文献1 (JP, 8-301695, A (日本電信電話株式会社) 19. 11月. 1996 (19. 11. 96), 特許請求の範囲, 【実施例1】~【実施例5】) 又は、同じく国際調査報告で引用された文献2 (JP, 8-288582, A (日本電信電話株式会社) 1. 11月. 1996 (01. 11. 96), 特許請求の範囲) に記載されているので新規性を有しない。

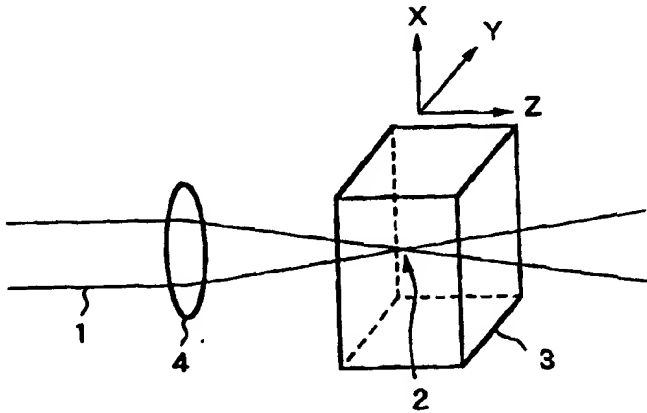
文献1、2は、いずれも希土類元素及び/又は遷移金属元素を含む材料の内部にパルスレーザ光を照射することにより、無機材料を選択的に改質する方法について開示している。

Translation of the Examiner's Opinion

2. REFERENCES AND EXPLANATION

Subjects defined by Claims 1-7 do not have novelty, since the subjects are disclosed by Claims and Examples 1-5 in D1(JP,8-301695,A published on 19.11.96, Nippon Telegraph And Telephone Corp.) and Claims in D2(JP,8-288582,A published on 01.11.96, Nippon Telegraph And Telephone Corp.), which are both cited in the INTERNATIONAL SEARCH REPORT.

A method of selectively reforming an inorganic material containing rare earth metal and/or transition metal by irradiation with pulsed laser beam is disclosed in both of D1 and D2.

(51) 国際特許分類6 B01J 19/12	A1	(11) 国際公開番号 WO99/36171 (43) 国際公開日 1999年7月22日(22.07.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05676 (22) 国際出願日 1998年12月16日(16.12.98) (30) 優先権データ 特願平10/4416 1998年1月13日(13.01.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 科学技術振興事業団(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION)[JP/JP] 〒332-0012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama, (JP) (71) 出願人; および (72) 発明者 三浦清貴(MIURA, Kiyotaka)[JP/JP] 〒631-0806 奈良県奈良市朱雀一丁目13番22号 Nara, (JP) 邱 建榮(QIU, Jianrong)[CN/JP] 〒601-8023 京都府京都市南区東九条南松ノ木町1番1号 Kyoto, (JP)	(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 近藤裕己(KONDO, Yuki)[JP/JP] 〒631-0022 奈良県奈良市鶴舞西町二丁目28番303号 Nara, (JP) 平尾一之(HIRAO, Kazuyuki)[JP/JP] 〒619-0225 京都府相楽郡木津町木津川台三丁目5番8号 Kyoto, (JP) (74) 代理人 弁理士 小倉 亘(OGURA, Wataru) 〒171-0043 東京都豊島区要町三丁目23番7号 大野千川ビル201 Tokyo, (JP) (81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	
<p>(54) Title: METHOD OF SELECTIVELY CHEMICALLY CHANGING INSIDE OF INORGANIC MATERIAL AND INORGANIC MATERIAL INSIDE OF WHICH IS SELECTIVELY CHEMICALLY CHANGED</p> <p>(54) 発明の名称 無機材料内部の選択的改質方法及び内部が選択的に改質された無機材料</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An inorganic material (3) containing rare-earth ions and/or transition metal ions is irradiated with a pulse laser beam (1) whose focal point (2) is inside the inorganic material (3). The inorganic material is a glass or crystal consisting of one or more of oxides, halides, and chalcogenides. The rare-earth ions include ions such as of Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Tm, and Yb. The transition metal ions include ions such as of Ti, Mn, Cr, V, Fe, Cu, Mo, and Ru. When the focal point (2) of the pulse laser beam (1) is moved relative to the inorganic material (3), a region of predetermined pattern where the ionic valences have changed is formed inside the inorganic material (3). The pulse laser beam preferably has a pulse width of below 1 picosecond. Though the valences of the rare-earth or transition metal ions change at and around the focal point (2), they do not change in the other regions. Therefore a chemically changed region of necessary pattern is formed inside the inorganic material (3). Such a processed inorganic material has a specific region thereinside where optical characteristics are selectively changed, and hence is used as, e.g., a memory material featured by the changed optical characteristics and a functional material for light-emitting devices.</p> 		

(57)要約

希土類イオン及び／又は遷移金属イオンを含む無機材料3の内部に集光点2を調節したパルスレーザ光1で無機材料3を集光照射する。無機材料には、酸化物、ハロゲン化物、カルコゲナイドの1種又は2種以上を含むガラス又は結晶が使用される。希土類イオンには、Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Tm, Tb等のイオンがある。遷移金属イオンには、Ti, Mn, Cr, V, Fe, Cu, Mo, Ru等のイオンがある。集光点2を無機材料3に対して相対移動させるとき、所定パターンのイオン価数変化領域が無機材料3の内部に形成される。パルスレーザ光としては、パルス幅1ピコ秒以下のパルスレーザ光が好ましい。集光点2及び集光点近傍では希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数を変化するが、それ以外の箇所では価数変化が生じないため、必要パターンの改質領域が無機材料3の内部に形成される。処理された無機材料は、材料内部の特定領域で光学特性が選択的に変えられているため、これらの光学特性を利用したメモリー材料、発光素子等の機能材料として使用される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CC	ココス(キリング)諸島	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボワール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CM	コモロ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KR	韓国	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SD	スーダン		
EE	エストニア			SE	スウェーデン		

明細書

無機材料内部の選択的改質方法及び内部が選択的に改質された無機材料

技術分野

- 5 本発明は、パルスレーザ光の集光照射により無機材料の内部を選択的に改質する方法及び内部が選択的に改質された無機材料に関する。

背景技術

- 希土類イオンや遷移金属イオンを含む無機材料を酸化還元し、或いはX線や紫外線を照射すると、希土類イオンや遷移金属イオンの価数が変わる。たとえば、 Eu^{2+} 含有フッ化物材料をX線又は紫外線で照射すると、 Eu^{2+} イオンが Eu^{3+} に変化することが報告されている[J. Qiu et al., Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 759]。また、 Mn^{2+} 含有酸化物材料を紫外線照射すると、 Mn^{2+} が Mn^{3+} に変化することが報告されている[W. A. Weyl, Coloured Glasses, Society of Glass Technology (1951)]。
- 10
- 15

X線や紫外線の照射による希土類イオンや遷移金属イオンの価数変化を無機材料の選択部分で生じさせるためには、遮光性のマスクを所定パターンで無機材料に設け、無機材料を選択的に照射する。これにより、必要なパターンに従って無機材料中のイオンの価数を部分的に変化させる。

- 20 雰囲気による酸化還元法は、無機材料全体に分布する希土類イオンや遷移金属イオンの価数を変えることができるが、無機材料中に存在する希土類イオンや遷移金属イオンの一部の価数を選択的に変えることは困難である。他方、X線や紫外線によるイオンの価数変化は、1光子過程による反応であることから、X線や紫外線のエネルギーが材料の表面より吸収されてしまい、無機材料の内部のみのイオンの価数を選択的に変化させることは困難である。
- 25

すなわち、従来法では、無機材料内部の特定領域のみでイオンの価数を選択的に変化させることが難しい。

発明の開示

- 本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、希土類イオン及び／又は遷移金属イオンを含む無機材料にパルスレーザ光を集光照射することにより、無機材料内部の特定領域で希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数を選択的に変化させ、機能性を高めた無機材料を提供することを目的とする。

- 本発明は、その目的を達成するため、希土類イオン及び／又は遷移金属イオンを含む無機材料の内部に集光点を調節したパルスレーザ光で無機材料を集光照射し、集光点及び集光点近傍のみ希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数を変化させることを特徴とする。
- 10 無機材料には、酸化物、ハロゲン化物、カルコゲナイドの1種又は2種以上を含むガラス又は結晶が使用される。希土類イオンには、Ceイオン、Ndイオン、Prイオン、Smイオン、Euイオン、Tbイオン、Dyイオン、Tmイオン、Tbイオン等がある。遷移金属イオンには、Tiイオン、Mnイオン、Crイオン、Vイオン、Feイオン、Cuイオン、Moイオン、Ruイオン等がある。
- 15 集光点を無機材料に対して相対移動させるとき、所定パターンで希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数が変化した領域を無機材料の内部に形成することができる。パルスレーザ光としては、パルス幅1ピコ秒以下のパルスレーザ光が好ましい。

図面の簡単な説明

- 20 図1は、無機材料の内部に集光点を調整したパルスレーザ光で無機材料を集光照射している状態を示す。
- 図2は、イオン価数の変化領域を測定するために使用した共焦点光学系を示す。
- 図3は、パルスレーザ光の集光照射で希土類イオンの価数が変化したことを示すグラフである。

25

発明を実施するための最良の形態

本発明で使用するパルスレーザ光の波長は、無機材料に含まれる希土類イオンや遷移金属イオンの吸収波長を含め、対象となる無機材料の固有吸収波長と重ならないことが好ま

しい。しかし、照射エネルギーの50%以上のパルスエネルギーが集光点で得られる限り、集光点のみにおいてイオンの価数を変化させることが可能である。

パルスレーザ光のパルス幅は、1ピコ秒以下が好ましい。パルスレーザ光のピークパワーはパルス幅が長くなるに従って小さくなることから、同等のピークパワー密度を得るためにはレーザパルスのピークエネルギーを大きくする必要がある。パルスレーザ光のピークパワーは1パルス当たりの出力エネルギー(J)をパルス幅(sec)で割ったパワー(単位:W)で表され、ピークパワー密度は単位面積(cm^2)当たりのピークパワー(W/cm^2)で表される。

パルス幅が100フェムト秒より短いと、無機材料自体が分散材料であることから、深さ方向に対する集光点の位置に応じて無機材料内部でのパルス幅が著しく変化し、イオンの価数変化領域のサイズ制御が困難になる。逆にパルス幅が500フェムト秒より長いと、イオンの価数変化に必要なピークエネルギーのパルスレーザ光を無機材料内部に集光照射した場合、熱衝撃により材料に亀裂が発生する虞れが高くなる。

パルスレーザ光1は、図1に示すように集光点2が無機材料3の内部に位置するように集光レンズ4で絞られ、無機材料3に出射される。集光点2におけるパルスレーザ光1の電場強度が無機材料3に含まれている希土類イオンや遷移金属イオンの価数変化に対する閾値を超えると、集光点2及びその近傍に存在する希土類イオンや遷移金属イオンの価数が変化する。しかし、集光点2から離れた位置では電場強度が弱く、希土類イオンや遷移金属イオンの価数変化が生じない。すなわち、希土類イオンや遷移金属イオンの価数変化は、集光点2及びその近傍においてのみ生じ、無機材料3の内部が選択的に改質される。

価数変化領域は、集光点2又は無機材料3を相対的に移動させることにより所定のパターンに形成することができる。たとえば、光学系の操作によって集光点2をX、Y、Zの3方向に移動させ、或いは無機材料3自体をX、Y、Zの3方向に移動させ、更には両者の移動を組み合わせることにより、無機材料3の内部に必要な二次元又は三次元パターンの価数変化領域が形成される。

改質された領域の周辺では希土類イオンや遷移金属イオンの価数は変化していないため、改質領域と非改質領域との間でイオン価数に差が生じる。イオン価数差に応じて光の吸収、発光等の光学特性が異なるため、本発明に従って改質された無機材料は、この価数差を利

用して各種の光学メモリ、発光素子、増幅素子等に使用できる。

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、実施例によって本発明が拘束されるものでないことはいうまでもない。

実施例1：

- 5 陽イオンの割合が Si^{4+} ：73モル%、 Na^{+} ：25モル%、 Eu^{3+} ：2モル%の酸化物ガラスになるように SiO_2 、 Na_2CO_3 、 Eu_2O_3 原料を秤量し、白金ルツボに入れた。原料を1450℃で30分間熔融した後、室温付近まで冷却した。得られたガラスをカーボンルツボに収容し、5体積% H_2 - N_2 ガス雰囲気中1450℃で60分間の還元処理を施した後、ガラス融液をルツボごと室温付近まで急冷し、 Sm^{2+} 含有酸化物ガラスを得た。この Sm^{2+} 含有酸化物ガラスから厚さ5mmの試料を切り出し、2平面を光
- 10 学研磨した後で吸収スペクトルを測定することにより、 Eu^{2+} の存在を確認した。

- 作製された試料3の内部に集光点2が位置するようにパルスレーザー光1を集光レンズ4で絞り（図1）、試料3を集光照射した。パルスレーザー光1としては、アルゴンレーザー励起のTi:サファイアレーザーから発振されたパルス幅300フェムト秒、繰返し周期1
- 15 kHz、波長800nmの光を使用し、ピークエネルギー密度 $10^9 \sim 10^{15} \text{W}/\text{cm}^2$ で集光点3に1秒間照射した。

- レーザー光が集光照射された試料に対し、共焦点光学系（図2）を用いて、波長400nmの光を図1の集光点3と同じ場所に集光照射した。この共焦点光学系では、回折を最小限に抑えたレーザー光1がチューブレンズ5及び対物レンズ6を透過し、試料3の表面や内部で集光される。試料3の内部に集光面7を調節したとき、集光面7から発した光は、対物
- 20 レンズ6及びチューブレンズ5を透過し、ビームスプリッタ8によって共焦点ピンホール9上に結像される。試料3の集光面7以外から発した光が共焦点ピンホール9で効果的に排除されるため、結像を光検出器10で検出した蛍光スペクトルから集光点3の特性変化、すなわち希土類イオンや遷移金属イオンの価数変化が判る。

- 25 図1中の集光点2に相当する箇所だけの蛍光スペクトルを測定した結果、図3に示すように Eu^{3+} に相当する蛍光スペクトル（a）が得られた。比較のため、図1中の集光点2に相当する箇所以外の蛍光スペクトルを同様に測定した結果、 Eu^{2+} に相当する蛍光スペクトル（b）が得られた。蛍光スペクトル（a）と（b）を比較するとき、パルスレーザー

光1を試料3内部に集光照射することで集光点2付近のみのEuイオンの価数が2価から3価に変化していることが判る。また、ハロゲン化物、硫化物、カルコゲナイドを含有する他のガラスにおいても、同様なパルスレーザー光の集光照射によってEuイオンの価数が2価から3価に変化することを確認した。

5 実施例2:

陽イオンの割合がAl³⁺:35モル%, Mg²⁺:10モル%, Ca²⁺:20モル%, Sr²⁺:10モル%, Ba²⁺:10モル%, Y³⁺:14モル%, Sm³⁺:1モル%、陰イオンの割合がF⁻:100モル%の組成をもつフッ化物ガラスとなるようにAlF₃, MgF₂, CaF₂, SrF₂, BaF₂, YF₃, EuF₃原料を秤量し配合した。原料混合物をカーボンルツボに入れ、5体積% H₂/N₂ガス雰囲気中1000℃で60分間還元熔融した後、ガラス熔融をルツボごと室温付近まで急冷した。得られたフッ化物ガラスから厚さ5mmの試料を切り出し、2平面を光学研磨した後で吸収スペクトルを測定したところ、フッ化物ガラス中にSm²⁺が存在していることが確認された。

作製された試料3に対し、実施例1と同様な方法でパルス幅120フェムト秒、繰返し周期200kHz、波長1100nmのパルスレーザー光1を用いて、ピークエネルギー密度10⁸~10¹⁵W/cm²で試料3の内部を集光照射した。本実施例では、この状態で試料3を毎秒20μmの速度でレーザー光1の光軸に対して垂直に移動させた。

実施例1と同じ共焦点光学系を用い、パルスレーザー光照射領域と未照射領域の蛍光スペクトルを波長515nmの光で励起し測定した。その結果、パルスレーザーの集光点の軌跡のみのSmイオンの価数が2価から3価に変化していることを確認した。また、Ceイオン、Ndイオン、Prイオン、Euイオン、Tbイオン、Dyイオン、Tmイオン、Ybイオン、Tiイオン、Mnイオン、Crイオン、Vイオン、Feイオン、Cuイオン、Moイオン、Ruイオンを含むフッ化物ガラスを集光照射した場合にも、同様なイオンの価数変化が確認された。

25 実施例3:

Ce³⁺を1モル%含むAlF₃:SrF₂:LiF=1:1:1(モル比)の単結晶を10×10×5mmに加工し、光学研磨した試料を用意した。この試料3に対し、実施例1と同様な方法でパルス幅120フェムト秒、繰返し周期200kHz、波長550nm

のパルスレーザー光を用いてピークエネルギー密度 $10^8 \sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$ で試料2の内部を集光照射した。本実施例では、この状態で試料2を毎秒 $20 \mu\text{m}$ の速度でレーザー光1の光軸に対して垂直移動させた。

- 5 実施例1と同じ共焦点光学系を用いて、パルスレーザー光照射領域と未照射領域の蛍光スペクトルを波長 300 nm の光で励起し測定した。その結果、集光点の軌跡に沿ってCeイオンの価数が3価から4価に変化していたが、軌跡以外の箇所では3価のCeのみであった。また、フッ化物以外のハロゲン化物、酸化物、硫化物、カルコゲナイドを含む結晶についても、同様にパルスレーザーの集光照射によってCeイオンの価数が3価から4価に変化した領域が確認された。

10

産業上の利用可能性

- 15 以上に説明したように、本発明においては、希土類イオンや遷移金属イオンを含む無機材料の内部に集光点を調節したパルスレーザー光で無機材料を集光照射することにより、無機材料の内部で集光点及び集光点近傍のみのイオンの価数を変化させている。イオン価数が変化した領域の周辺にはイオン価数の変化していない領域があり、イオン価数差に応じて吸収や発光特性が異なる。処理された無機材料は、材料内部の特定領域で光学特性が選択的に変えられているため、これらの光学特性を利用したメモリー材料、発光素子等の機能材料として使用される。

請求の範囲

1. 希土類イオン及び／又は遷移金属イオンを含む無機材料の内部に集光点を調節したパ
ルスレーザ光で無機材料を集光照射し、集光点及び集光点近傍のみ希土類イオン及び
／又は遷移金属イオンの価数を変化させることを特徴とする無機材料内部の選択的改
5 質方法。
2. 酸化物、ハロゲン化物、カルコゲナイドの1種又は2種以上を含むガラス又は結晶を
無機材料として使用する請求項1記載の無機材料内部の選択的改質方法。
3. 希土類イオンとしてCeイオン、Ndイオン、Prイオン、Smイオン、Euイオン、
Tbイオン、Dyイオン、Tmイオン、Tbイオンの1種又は2種以上を含む無機材
10 料を使用する請求項1又は2記載の無機材料内部の選択的改質方法。
4. 遷移金属イオンとしてTiイオン、Mnイオン、Crイオン、Vイオン、Feイオ
ン、Cuイオン、Moイオン、Ruイオンの1種又は2種以上を含む無機材料を使用
する請求項1又は2記載の無機材料内部の選択的改質方法。
5. 集光点を無機材料に対して相対移動させ、所定パターンで希土類イオン及び／又は遷
15 移金属イオンの価数が変化した領域を無機材料の内部に形成する請求項1～5の何れ
かに記載の無機材料内部の選択的改質方法。
6. パルス幅1ピコ秒以下のパルスレーザ光で無機材料を照射する請求項1～6の何れか
に記載の無機材料内部の選択的改質方法。
7. パルスレーザ光の集光照射により希土類イオン及び／又は遷移金属イオンの価数が
20 変化した領域が無機材料の内部に選択的に形成されていることを特徴とする内部が選
択的に改質された無機材料。

FIG.1

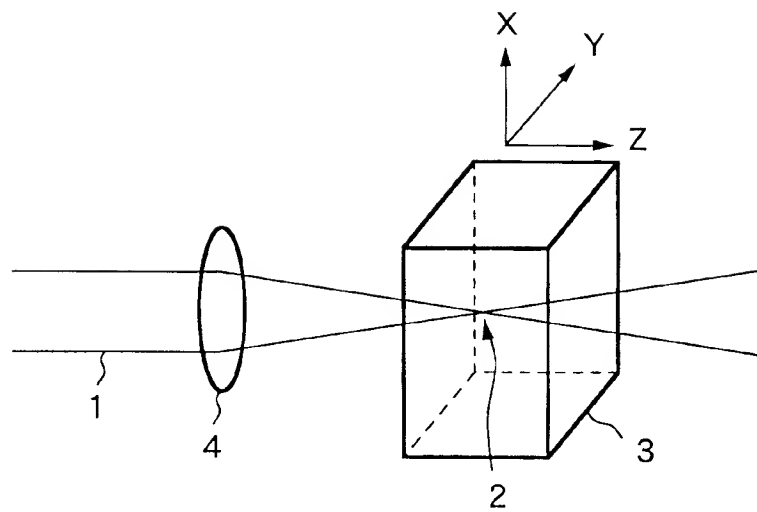


FIG.2

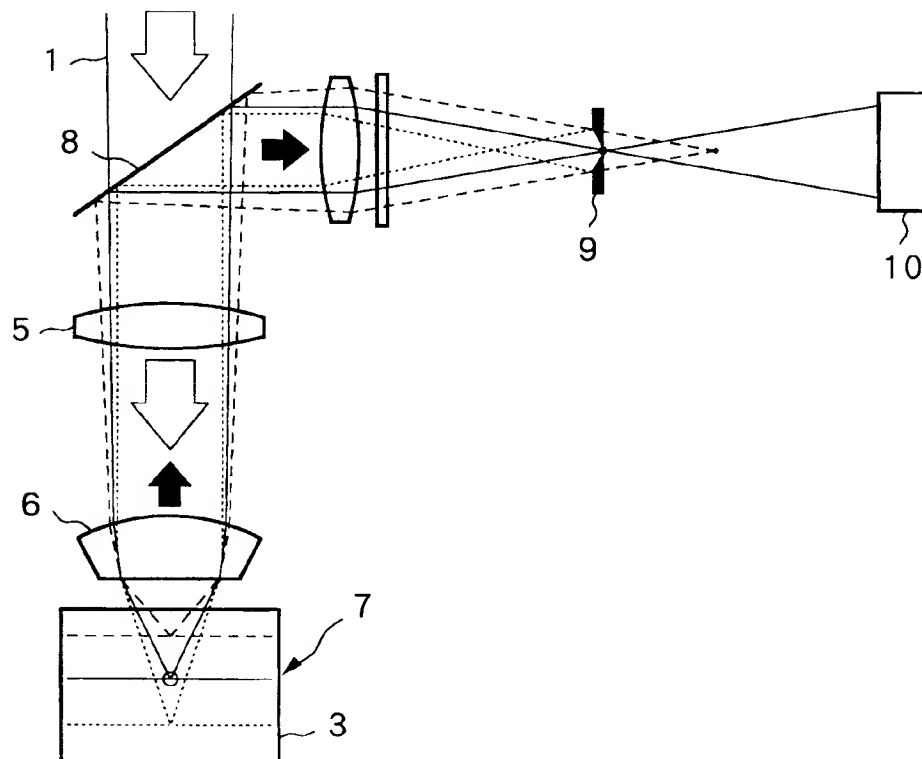
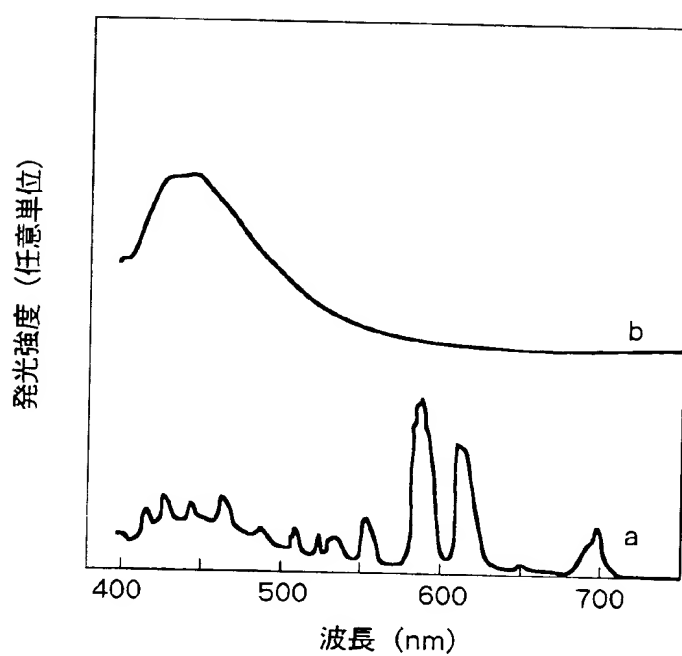


FIG.3



a : パルスレーザ照射領域の蛍光スペクトル(Eu^{3+})
b : 未照射領域の蛍光スペクトル(Eu^{2+})